



特 許 願

昭和49年11月21日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称

カプセイン セイカウ
活性炭の製法

2. 発明者

住 所 アメリカ合衆国オハイオ州コロンバス、
バーニレイ・スクエア・ノース1453番

氏 名 ジュリアス・ルイス・ゴパツチ

3. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国オハイオ州コロンバス、
ノース・キャンディ・アベニュー850番

名 称 ノース・アメリカン・カーボン・インコーポレーテッド

代表者 フランク・アール・ジュニア・ジュニア

国 籍 アメリカ合衆国

4. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル206号室
電 話 東京(270) 6641番

氏 名 (2770) 弁理士 湯 浅 恭 三
(外2名)

明 細 書

1. [発明の名称]

活性炭の製法

2. [特許請求の範囲]

(a) 水分および灰分を含有しない主成分に対する酸素含有率が少なくとも25重量パーセントであり、木、わらおよび低級褐炭からなる群から選択した、粉碎した固体炭素質出発材料；リグノスルホン鹽およびポリビニルアルコールからなる群から選択した、水またはリン酸溶液に溶解または懸濁しうる炭素質結合剤を含有し、そして粒状活性炭を製造できるような稠度の混合物を製造し、結合剤の量は出発混合物中に存在する総炭素質に対して少なくとも約24重量パーセントとなるために充分な量であり、そし

⑬ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-62196

⑬公開日 昭51.(1976) 5.29

⑫特願昭 49-134163

⑭出願日 昭49.(1974)11.21

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

6526 41
6939 4A

⑮日本分類

14 E331
13(4)F2

⑯Int.Cl?

C01B 31/12#
B01D 15/00
B01D 53/02

てリン酸の量は100パーセントリン酸と出発

材料-結合剤の乾燥混合物の比が少なくとも

0.35ないし1であり、

(b) 上記の混合物からあらかじめ決定した粒径を有する固体粒子を製造し、そして

(c) あらかじめ決定した時間約650℃以下の温度で上記の粒子に熱処理を行なつてボールパン硬度が約85パーセント以上の粒状活性炭を製造する、

工程からなることを特徴とする活性炭の製法。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は一般的には活性炭に関する。さらに詳細には非常に硬度が高く、優秀な耐摩耗性を有する粒状の活性炭の新規な製法に関する。

工業的には活性炭は水蒸気賦活法または化学的

賦活法で製造される。水蒸気賦活法では実質的にまたは完全に炭化された原材料を用い、この場合にはセルロース質材料が亜炭および歴育炭に変成する際に自然に炭化したものでも、または空気を除去した炭化用レトリートまたは炉中で炭素質材料を約600℃に加熱して人工的に炭化したものもよい。

いずれの場合においても、炭素質材料の炭化により酸素および炭素の気体状化合物、水素および酸素を除去することによつて原料の炭素-水素-酸素化合物が分解され、その結果として揮発性物質含有量が減少し、そして炭素含有量が増加する。一般的には、工業的な水蒸気賦活法に用いるのに適した炭化材料の、水分および灰分を含有しない主成分に対する酸素含有率は25パーセント以下

に再成形して硬度を増加させた歴育炭を用いる場合には水蒸気賦活法によつて生ずる活性炭製品は硬い。

一般論としては、ほとんどどの気相およびカラム型液相に用いるには、ボールペン硬度 (ball-pen hardness value) が少なくとも85、好ましくは90であるような硬い耐摩耗性の活性炭が必要である。ほとんどどの場合には、硬い炭化材料から水蒸気賦活法によつて製造した炭素を用いれば上記の要求は満たされる。

他方では工業的な化学的賦活法ではほとんど炭化されていない原料を用いることもできる。酸素および水素の含有量が減少するために化学的賦活法では炭素質材料の活性は減少するが、これは化学的賦活法では炭素と逆に約650℃以下の温度

である。

炭化の結果として生ずる未発達な多孔質構造は蒸気の形での水の侵入を許容する。水蒸気賦活の機構は約700℃以上の温度の蒸気で残った炭素を調節しながら炭化することである。

工業的に実施する場合には通常は温度は700℃よりも高い。この方法では、炭化によつて生ずる未発達な多孔質構造が広がり、その結果として粒子の表面積が大きくなり、そして気孔容積も増大する。

炭化した材料が軟らかい場合、例えば木炭、亜炭または歴育炭の場合には、水蒸気賦活法を用いると軟質活性炭製品が生成する。

炭化した材料が硬い場合、例えばココナツツの殻の炭または粉砕し、次いでビッチ結合剤で粒状

で化学的賦活剤により酸素および水素が選択的に、または実質的に完全に除去されるためであつて、その結果として同時に炭化および活性化が起こる。

一般的には、酸素含有率が25パーセント以下および水素含有率が5パーセント以下の炭素質材料は化学的賦活法に用いるには適していない。これは工業的には、生ずる活性化の量が少なすぎるためである。適当な炭素質材料は水分および灰分を含まない主成分に対する酸素含有率が約49パーセントおよび水素含有率が約6パーセントの好ましい材料、例えば木およびわら等から酸素および水素含有率が各々少なくとも25パーセントおよび5パーセントの低級褐炭のような材料までを含む。

工業的には、充分な量の化学的賦活剤溶液を吸

特開 昭51-62196 (2)

収して原料の炭化と活性化が同時に起こるようにするために十分な気孔を有する炭素質材料に化学的賦活法の材料は限定される。十分な気孔を有する材料はほとんど例外なく軟らかく、そして硬い材料はほとんど例外なく十分な気孔を有していないために、工業的には化学的賦活法は軟質の炭素質材料に限定され、そして最終製品は軟質活性炭であつた。

このために、本発明の以前には化学的に活性化した炭素の使用範囲は硬さおよび耐摩耗性が要求されない場合、即ち、通常は炭素を微粉砕して粉末として用いる液相への適用のみに限定されていた。化学的に活性化された粒状活性炭を気相およびカラム型液相で用いることはほとんどなかつたが、これはこの種の使用では厳密さが要求される

合剤の記載はなく、多工程からなる比較的複雑で高価な方法を用いている。コストが工業上実用的でなく、そして価格および品質上水蒸気賦活した活性炭に匹敵しないような方法が工業化されたことはない。

本発明以前には、上記の目的を達するための研究は上記の特許中の方法以外には行なわれていない。

一般的には、本発明は製造工程、および混合物を同時に炭化および賦活する工程前に、化学的賦活剤および炭素質材料と共に特定の炭素質結合剤を混合するための新規な工程を行なうことを特徴とする。軟らかい炭素質材料を用いることが特に適している上記の新規な方法により予想外にも非常に硬い、耐摩耗性の大きな、高度に賦活された

特開 昭51-62196 (3)

ために化学的に賦活された活性炭の硬度および耐摩耗性では不十分なためである。このような厳密さの要求される分野は工業的には非常に大きな市場である。

化学的賦活法を用いると、気相および液相の両方に適用するための、平均気孔径が小さいものから大きいものまで非常に広い範囲の活性炭を製造できるために、化学的賦活法によつて軟かい炭素質原料から硬い粒状活性炭を製造する方法が要求されてきた。

このような方法は例えば米国特許第2508474号に記載されている。この米国特許には硬い炭素製品が要求されていること、および硬度81ないし87の炭素を製造できたことが記載されている。しかしながら、上記の特許中には本発明の如き結

活性炭製品が製造された。

従つて、本発明の主要な目的は化学的賦活法によつて比較的軟らかい材料から、硬度および耐摩耗性の優秀な、気相および液相の両方への適用に適した、高度に賦活された活性炭を製造するための新規な方法を提供することである。

一般的には本発明の方法は炭素質材料の粒径がASTM B-11箇系列で少なくとも40メッシュ以下になるまで粉砕し、次いで粉砕した材料、化学的賦活剤および炭素質結合剤をあらかじめ決定した割合で混合する工程からなる。

炭素質材料は主成分として炭素、水素および酸素を含有する、任意の有機質固体材料であつてよく、この材料は水分および灰分を含有しない主成分に対して少なくとも25パーセントの酸素を含有

有しており、そして必要量の化学的賦活剤を吸収するために充分な気孔を有して、炭素を實質的に除去せずに酸素および水素を選択的にほとんど完全に除去することによつて材料を分解し、その結果として不定形炭素構造中に気孔系が生成する。

本発明で用いる炭素質結合剤は主として炭素、水素および酸素からなり、水分および灰分を含有しない主成分に対して酸素含有率が30パーセント以上および炭素含有率が60パーセント以下の任意の有機材料であつて、水または無機質化学的賦活剤中に溶解または懸濁しうるものであり、そして炭素を實質的に除去せずに賦活剤によつて選択的に、またはほとんどの酸素および水素を除去できるものである。

ては少なくとも約0.35:1であり、そして液相に適用するための化学的に賦活された粉末活性炭の場合には代表的には約1.35:1程度である。

任意の適当な慣用法で粉砕材料、結合剤および賦活剤を混合すると、慣用の回転式活性化用の炉内での回転による衝撃に耐えうるような稠度の混合物が生成する。混合後に混合物を所望の形の粒子とし、粒子を次に炭化および活性化用炉中に導入し、炉室内の雰囲気中で通常は650°C以下の温度で3時間以内加熱する。ここで用いる炉室内の雰囲気という語は、炉中の天然ガスまたは燃料油がほとんど完全に燃焼する雰囲気である。

本発明の炭化および活性化熱処理の温度および時間は混合物の組成および活性炭製品に望まれる性質によつて変化する。

特開 昭51-62196 (4)

本発明で使用するために好ましい結合剤は特定

の形のリグノスルホン酸塩である。

例えば木のようなセルロース質材料の粉砕物および本発明の結合剤、例えばリグノスルホン酸塩の混合物から製造した粒子を上述の化学的賦活の代わりに水蒸気賦活しても本発明のような優秀な結果を得ることはできなかった。

化学的賦活剤は炭素質材料から炭素を除去せずに酸素および水素を選択的に除去しうる公知の薬品からなる。本発明の方法では普通に使用される任意の薬品を使用できるが、上述の目的のためにはリン酸および塩化亜鉛が好ましい。

所望の活性レベルにより、および活性炭を気相または液相に適用するかによつて100%のリン酸と乾燥した炭素質材料との比はある気相におい

別法では、例えば空気または水蒸気のような気流を導入することによつて炉室内の雰囲気改善し、その結果として炭化および活性化熱処理による分解生成物の増加を促進してもよい。上述のように活性化媒体として水蒸気を用いても、温度が低すぎるために混合物は水蒸気賦活されない。

炭化および活性化熱処理後に活性炭粒子を洗浄してリン酸有価物を除去および再生し、そして慣用法で乾燥する。

本発明の方法により予想外にも所望の形および粒径を有する、硬度および耐摩耗性の優秀な、高度に賦活された活性炭が得られ、そしてこれらの粒子のボールペン硬度は約97パーセントであつた。

このような予想外の結果が何によるものである

かは不明であるが、材料を賦活剤に浸れし、そして結合剤を適用すると、混合工程の間に結合剤が賦活剤と親混合するためであると理論的には考えられている。混合物粒子を熱処理する間に材料は同時に炭化および活性化され、そして結合剤も分解して、材料である軟かい炭素質材料の粒子の間に活性炭素結合が生ずると思われる。このようにして成形、製造、炭化および活性化された粒子は、同じ炭素質材料を用いて従来法で製造した粒子よりも硬度および耐摩耗性が良好であつた。

本発明の方法で製造した活性炭を気相に適用するテストを行なつたところ、四塩化炭素の吸着能は95パーセント以上であり、そしてボールパン硬度は約97であつた。この結果は水蒸気賦活法で製造した段とんどのココナツ殻から製造した

と炭素質結合剤の量の割合を変化させることにより、一定の範囲内で活性炭の硬度を調節できることも判つた。例えば、出発混合物の総炭素含有量に対する結合剤の炭素含有率が約2.4パーセントである場合には、活性炭製品のボールパン硬度の値は約85パーセントであつた。総炭素量に対する結合剤からの炭素量を約3.3パーセントに増加させたところ、活性炭製品のボールパン硬度は96パーセントとなつた。

混合物中の結合剤の最大量は経済的な観点によつて決定されるが、これは結合剤を多量に用いると炭素質材料の量を増加させるよりも高価であり、さらに約97パーセント以上の硬度を得るためには結合剤の量を極端に増加させなければならないためである。

特開 昭51-62196 (5)

活性炭よりも優れている。本発明の方法により別の活性炭を製造して液相に適用したところ、ブリーツ試験の値は約9.0、ボールパン硬度は約92であつた。

結合剤を混合しない従来法で上記と同様の炭素質材料から活性炭を製造したが、ボールパン硬度の値は60ないし70パーセントであつた。硬く耐摩耗性の大きい粒状活性炭が要求されている市場では、このような製品は有用でない。

本発明の方法を用いると、比較的軟かい炭素質材料、例えば木、わら、泥炭および低級褐炭、および賦活剤を比較的吸収しうる同様の炭素質材料から非常に硬い粒状活性炭を製造できることが上記の結果から判つた。

さらに、混合物の総炭素含有量中の炭素質材料

少量の結合剤を用いた場合にも従来法による活性炭のボールパン硬度よりも大きい値が得られるが、気相およびカラム型液相に適用するために硬質の炭化材料から製造した水蒸気賦活法による活性炭に匹敵するためには、本発明の活性炭のボールパン硬度は少なくとも約85パーセントでなければならない。

本発明により水蒸気賦活法に匹敵する化学的賦活法を業界に提供したことは重要である。

本発明以前には、化学的賦活法の収率が高く、気孔構造の制御が容易であり、そして主要な装置の価格が安いにもかかわらず、化学的賦活法による活性炭の市場は比較的限られていた。しかしながら、本発明により少なくとも水蒸気賦活法による活性炭に等しい品質の粒状活性炭を化学的賦活

法により提供することができ、そして多くの観点から従来の化学的賦活法および水蒸気賦活法による活性炭よりも好ましい特性を有する活性炭が提供された。

本発明を以下の実施例によりさらに詳しく説明する。

実施例 1

粉碎した木 10 部をリグノスルホン酸アンモニウム 3 部および 8.5 多リン酸 1.3 部に混合し、粒状に押出し、次いで回転炉中で 7.5 分間 500°C で炭化および活性化した。生成した粒子は回転炉中での移動および回転に対して充分な強度を示した。炉から取出した後、粒子を温水で洗浄してリン酸を回収し、次いで乾燥させた。生成した粒子の四塩化炭素吸着能は 6.9 パーセント、およびボールパン硬度は 9.5 パーセントであつた。

ルパン硬度は 9.5 パーセントであつた。

実施例 4

木粉 10 部、固体状リグノスルホン酸アンモニウム 2 部、5.0 多リグノスルホン酸アンモニウム溶液 6 部および 8.5 多リン酸 1.7.3 部を混合し、粒状に押出し、次いで 11.0 分間 525°C の温度で炭化および活性化した。活性炭製品の四塩化炭素吸着能は 9.6 パーセント、表面積はグラム当たり 1500 m²、およびボールパン硬度は 9.7 パーセントであつた。

実施例 5

木粉 10 部、固体状リグノスルホン酸アンモニウム 2 部、5.0 多リグノスルホン酸アンモニウム溶液 4 部および 6.7 の塩化亜鉛溶液 2.0 部を混合し、粒状に押出し、次いで 13.5 分間

特開 昭51-62196 (6)

ールパン硬度は約 8.5 パーセントであつた。

実施例 2

粉碎した木 10 部を 5.0 多のリグノスルホン酸アンモニウム溶液 7.5 部および 7.5 多リン酸溶液 7.5 部に混合した。混合物を粒状に押出し、次いで 12.0 分間 550°C の温度で炭化および活性化させた。生じた活性炭の四塩化炭素吸着能は 7.9 パーセント、ボールパン硬度は 9.5 パーセントであつた。

実施例 3

木粉 10 部、5.0 多リグノスルホン酸アンモニウム溶液 9.2.5 部および 7.5 多リン酸 6.6.5 部を混合し、粒状に押出し、次いで 9.0 分間 575°C の温度で炭化および活性化させた。活性炭製品の四塩化炭素吸着能は 6.7 パーセント、およびボール

625°C において炭化および活性化したところ、極ミツ試験値が 9.0、およびボールパン硬度が 9.1 ないし 9.2 の間の活性炭を得た。

実施例 6

粉碎したおがくず 10 部、ポリビニルアルコール 3.2 部および 8.5 多リン酸 1.7.5 部を混合し、粒状に押出し、次いで 10.0 分間 550°C で炭化および活性化させたところ、四塩化炭素吸着能 9.0 パーセント、およびボールパン硬度約 9.1 を有する活性炭を得た。

特許出願人 ノース・アメリカン・カーボン・インコーポレーテッド

代理人 井理士 湯 淺 恭 三
(外 2 名)

5. 添付書類の目録

特開 昭51-62196 (7)

(1) 委任状及紙文 各1通

(2) 明細書 1通

6. 前記以外の代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206号室

氏 名 (6355) 弁護士 池 永 光 彦

住 所 同 所

氏 名 (6804) 弁護士 宮 崎 賢 次